

Multilayer ceramic body with monolithic structure

Patent number: DE19709690
Publication date: 1998-09-17
Inventor: AHNE STEPHAN DIPL ING (DE); ROSNER WOLFGANG DR ING (DE)
Applicant: SIEMENS AG (DE)
Classification:
- **International:** B32B18/00; B32B5/18; B32B7/00; B32B31/20; C04B35/00; H01L41/24; H02N2/00
- **European:** B32B18/00; B32B31/00D10
Application number: DE19971009690 19970310
Priority number(s): DE19971009690 19970310

Report a data error here

Abstract of DE19709690

A novel ceramic body consists of superposed alternating high density ceramic layers and high porosity ceramic layers with ceramic microstructures forming bridges between adjacent high density layers, the ceramic content of the overall body being 20-99 vol.%. The body may consist of luminescent ceramic, in which the high porosity layer voids are filled with either a resin matrix containing finely dispersed light scattering powder or a light reflective material, or may include a ferroelectric layer, the high porosity layer voids being filled with electrically conductive material. Also claimed is a method of producing a layered structure ceramic body by (a) stacking green ceramic foils alternately with foil matrices (FM) of thermally and/or oxidatively decomposable (preferably cellulose-based) material, having openings (DB) in the form of a microstructure; (b) pressure laminating the stack so that the green foil ceramic material flows into the microstructure (DB); and (c) sintering so that the foil matrices undergo residue-free decomposition.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 09 690 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 09 690.5
㉑ Anmeldetag: 10. 3. 97
㉒ Offenlegungstag: 17. 9. 98

㉓ Int. Cl.⁶:
B 32 B 18/00
B 32 B 5/18
B 32 B 7/00
B 32 B 31/20
C 04 B 35/00
H 01 L 41/24
// H02N 2/00

05

DE 197 09 690 A 1

㉔ Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

㉕ Erfinder:
Ahne, Stephan, Dipl.-Ing., 82031 Grünwald, DE;
Roßner, Wolfgang, Dr.-Ing., 83607 Holzkirchen, DE

㉖ Entgegenhaltungen:

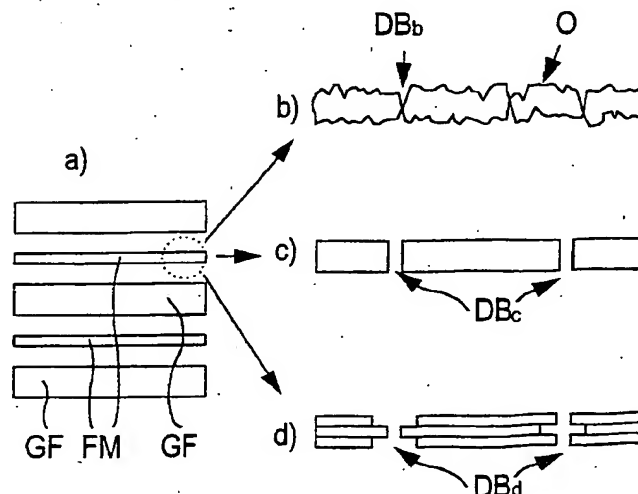
DE	34 41 622 C2
DE	34 27 722 C2
DE-OS	23 39 866
GB	9 16 784
US	43 02 502

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉗ Keramischer Körper mit Schichtstruktur und Verfahren zur Herstellung

㉘ Ein keramischer Körper mit Schichtstruktur enthält alternierend keramische Schichten hoher Dichte und Schichten hoher Porosität. Die porösen Schichten umfassen definierte keramische Mikrostrukturen, die Brücken zwischen benachbarten Schichten relativ höher Dichte ausbilden. Die ca. 1 bis 80 Volumenprozent des keramischen Körpers ausmachenden Hohlräume können mit einem von der Keramik unterschiedlichen gegebenenfalls funktionellen Material ausgefüllt werden.



DE 197 09 690 A 1

Beschreibung

Es sind eine Reihe von keramischen Bauelementen bekannt, die zur Optimierung und Potentierung ihrer Eigenschaften eine Mehrschichtstruktur aufweisen. Keramische Mehrschichtkondensatoren bestehen aus einem mehrschichtigen Stapel, in dem alternierend Elektroden- und Keramikschichten abwechseln. Die Elektroden-schichten können parallel miteinander verschaltet werden. Auf diese Weise ist es möglich, sowohl die zur Schichtdicke der Keramikschichten indirekt proportionale Kapazität der Einzelschichten als auch die von der Gesamtelektrodenfläche abhängige Gesamtkapazität des Mehrschichtkondensators zu erhöhen.

Auch piezoelektrische Mehrschichtbauelemente sind bekannt. Ein einzelnes piezoelektrisches Bauelement besteht aus einer beidseitig mit Elektroden versehenen Keramikschicht. Bei Mehrschichtaktoren werden dünne Keramikschichtdicken angestrebt, um die erforderliche Betriebsspannung zur piezoelektrischen Auslenkung des Aktorelementes gering zu halten. Um damit dennoch eine gewünschte Auslenkung zu erreichen, wird die zur Gesamtschichtdicke der Keramikschichten proportionale Auslenkung durch Übereinanderstapeln dünner Einzelaktoren erzielt.

Auch Ultraschallwandler können eine Kompositstruktur und insbesondere eine Schichtstruktur aufweisen, bei der sich Keramik- und Polymerschichten abwechseln. Auf diese Weise können die piezoelektrischen Eigenschaften für einen gewünschten Anwendungszweck optimiert werden. Beispielsweise wird so die Impedanz eingestellt, um einen Ultraschallwandler an ein bestimmtes Medium anzupassen.

Auch bei keramischen Leuchtstoffen wird eine ein- oder zweidimensionale Strukturierung angestrebt, um den ortsaufgelösten Nachweis einer höherenergetischen Strahlung, beispielsweise einer Röntgenstrahlung, zu ermöglichen. Für eine einfache Röntgendurchleuchtung kann beispielsweise ein zweidimensional strukturierter Mosaikdetektor eingesetzt werden. Für die Röntgencomputertomographie werden bislang Detektorzeilen zum Nachweis der Strahlung eingesetzt, die aus einzelnen keramischen Detektorbauelementen bestehen, die zeilenartig nebeneinander angeordnet sind. Zwischen den einzelnen Detektorelementen können Kollimatoren, Reflektoren oder strahlenabsorbierende Schichten angeordnet sein, um ein Übersprechen sowohl der einfallenden Röntgenstrahlung als auch des erzeugten Lumineszenzlichtes auf ein benachbartes Detektorelement zu verhindern. Ganz allgemein werden keramische Leuchtstoffe benötigt, die anisotrope Eigenschaften insbesondere bezüglich der Lichtleitung aufweisen und dazu möglichst fein strukturiert sind.

Zur Herstellung keramischer Mehrschichtbauelemente sind integrierte Dick- oder Dünnschichtverfahren bekannt. Dazu werden zunächst Stapel aus keramischen Grünkörpern mit dazwischenliegenden Elektroden-Trenn- oder anderen Schichten aufgebaut, zusammen laminiert und gemeinsam gebrannt bzw. gesintert. Dieses Verfahren ist bezüglich der Schichtdicken beliebig miniaturisierbar. Auch können die Einzelschichten strukturiert aufgebracht oder nach dem Aufbringen strukturiert werden. Nachteil dieses integrierten Verfahrens ist jedoch, daß der Brennvorgang der Keramik eine hohe Temperatur erfordert, um optimale Keramikeigenschaften zu erzielen. Dadurch ist die Materialauswahl für die dazwischenliegenden Schichten auf temperaturfeste Materialien beschränkt. Mehrschichtbauelemente mit strukturierten Schichten können insbesondere bei höheren Stapeln Probleme verursachen. Beim Laminieren und Brennen kommt es zu einem Verfließen der Keramik, die dabei in gegebenenfalls vorhandene Hohlräume fließt und so ein Ver-

schieben der Strukturen gegeneinander bewirken kann. Dadurch wird die Genauigkeit der Strukturen über die Stapelhöhe reduziert. Außerdem können so Spannungen im keramischen Mehrschichtkörper entstehen, die die Funktion des keramischen Bauelements beeinträchtigen können, die die Wahrscheinlichkeit einer Beschädigung erhöhen oder direkt zu einer Beschädigung des Bauelements führen.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung keramischer Mehrschichtbauelement besteht darin, fertig gebrannte Keramikfolien (Keramikschichten) mit gegebenenfalls dazwischenliegenden Schichten zu stapeln und zu verbinden. Auf diese Weise ist die Materialauswahl der Zwischenschichten unbeschränkt. Nachteil an diesem Verfahren ist es, daß nur keramische Folien ab einer bestimmten Dicke verwendet werden können, da zu dünne gebrannte Keramikfolien eine nur geringe mechanische Belastbarkeit besitzen und leicht beschädigt werden können. Eine zusätzliche Strukturierung eines derart hergestellten keramischen Mehrschichtbauelements ist außerdem nur schwierig durchzuführen. Ein solches Mehrschichtbauelement, welches beispielsweise geklebt sein kann, kann einen schlechten Verbund der Einzelschichten gegeneinander aufweisen und ist mechanisch ebenfalls wenig belastbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen keramischen Körper mit Schichtstruktur sowie ein dafür geeignetes Herstellverfahren anzugeben, der eine monolithische Bauweise aufweist und der bezüglich Materialauswahl und Strukturgröße nicht beschränkt ist. Das Herstellverfahren soll sicher und einfach ausführbar sein.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einem keramischen Körper nach Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sowie ein Verfahren zur Herstellung des Körpers gehen aus den weiteren Ansprüchen hervor.

Der erfindungsgemäße keramische Körper weist eine Schichtstruktur auf, bei der sich keramische Schichten mit relativ hoher Dichte und Schichten mit hoher Porosität alternierend abwechseln. Der keramische Körper ist monolithisch, ist also gemeinsam gesintert und somit "einstückig". Die Schichten hoher Porosität umfassen keramische Mikrostrukturen, die jeweils Brücken zwischen zwei benachbarten Schichten relativ hoher Dichte ausbilden. Der keramische Körper ist so strukturierbar, daß der Keramikanteil des gesamten Körpers 50 bis 99 Volumenprozent betragen kann.

In der einfachsten Ausführungsform sind die Hohlräume in den keramischen Schichten hoher Porosität mit Luft gefüllt. In einer Ausgestaltung der Erfindung sind die Hohlräume in den Schichten hoher Porosität mit einem von der Keramik unterschiedlichen Material ausgefüllt. Das Material dafür kann so ausgewählt sein, daß es dem keramischen Körper bestimmte mechanische Eigenschaften verleiht.

Möglich ist es jedoch auch, ein Material auszuwählen, welches zur Erzeugung von Elektroden-schichten und damit zur Herstellung eines elektrisch ansteuerbaren keramischen Bauelements geeignet ist.

Eine weitere Ausführung der Erfindung betrifft einen keramischen Körper aus einer optisch einsetzbaren Keramik, zum Beispiel einer Leuchtstoffkeramik, bei dem die Hohlräume der porösen Schichten mit einem Material ausgefüllt sind, das gewünschte optische Eigenschaften besitzt. Möglich ist es beispielsweise, die Hohlräume mit einem feindispersen Material und insbesondere mit einem feindispersen Leuchtstoffpulver aufzufüllen. Die hohe Lichtstreuung an den vielen Partikelgrenzflächen unterdrückt die Lichtleitung zwischen zwei benachbarten Leuchtstoffkeramikschichten relativ hoher Dichte. In einer weiteren Ausgestaltung kann das Material zur Ausfüllung der Hohlräume in den Schichten hoher Porosität so ausgewählt sein, daß es Strahlung re-

flektiert oder gegebenenfalls absorbiert. Ein erfindungsgemäßer keramischer Körper aus Leuchtstoffkeramik kann daher in den Hohlräumen der Schichten hoher Porosität mit Metallen oder mit einem Metall enthaltenden Material gefüllt sein.

Ein feinteiliger Füllstoff, wie beispielsweise feindisperser Leuchtstoff, feindisperse reflektierende Partikel oder feindisperse metallische Partikel mit hoher Reflektorwirkung oder zur Erzeugung einer Leitfähigkeit können erfindungsgemäß in einer organischen Matrix, beispielsweise in einer Harzmatrix enthalten sein. Damit werden die Vorteile eines dispersen Füllstoffes mit der mechanischen Festigkeit einer kompakten Füllung durch die Harzmatrix kombiniert.

Die keramische Mikrostruktur in den Schichten hoher Porosität bildet Brücken zwischen den benachbarten Schichten relativ hoher Dichte aus, die die mechanische Stabilität des gesamten keramischen Körpers mit Schichtstruktur gewährleisten. Die Mikrostruktur kann beispielsweise ein gleichmäßiges Muster darstellen, welches auf eine gewünschte mechanische Festigkeit hin optimiert ist.

Da der keramische Körper in den porösen Schichten vorzugsweise eine hohe Porosität aufweist, ist der Volumenanteil der Mikrostruktur minimal bei gleichzeitig möglichst hoher mechanischer Festigkeit des Verbunds. Der Volumenanteil entspricht üblicherweise auch dem Flächenanteil der keramischen Mikrostruktur in der Draufsicht auf die poröse Schicht gesehen. Eine ausreichende Festigkeit des erfindungsgemäßen keramischen Körpers (im ungefüllten Zustand) wird noch mit einer hohen Porosität von 95 Prozent in den porösen Schichten bzw. einem Flächenanteil der Mikrostruktur von 5 Prozent ermöglicht.

In einer Ausführungsform der Erfindung ist die Mikrostruktur der keramischen Brücken in den porösen Schichten auf andere, von der mechanischen Festigkeit verschiedene Zwecke hin optimiert. Beispielsweise ist die Mikrostruktur so ausgebildet, daß ein einfaches Auffüllen der Hohlräume zwischen den Mikrostrukturen mit einem Füllstoff ermöglicht wird. Dazu umfaßt die Mikrostruktur beispielsweise zueinander parallele und sich über die gesamte poröse Schicht erstreckende Brücken. Ein in den Hohlräumen eingefüllter metallischer Füllstoff ist dann ebenfalls streifenförmig strukturiert und bildet elektrisch voneinander getrennte Elektrodenstreifen aus, die eine entsprechende unabhängige elektrische Ansteuerung und somit eine besondere Betriebsweise eines keramischen Bauelements erlauben.

Vorzugsweise umfaßt die Mikrostruktur auch im Querschnitt feine Strukturen, die zusammen mit dem geringen Volumenanteil für eine optimale Entkopplung zwischen den beiden keramischen Schichten hoher Dichte sorgen. Diese Entkopplung kann beispielsweise bezüglich der Licht-, Strom- oder Wärmeleitfähigkeit oder auch der piezoelektrischen Entkopplung optimiert sein.

Üblicherweise ist die Schichtdicke der porösen Schicht relativ gering im Vergleich zur dichten keramischen Schicht. Damit weist der keramische Körper einen hohen Keramikanteil von bis zu 99 Volumenprozent am Gesamtvolumen des keramischen Körpers auf. Da üblicherweise die keramischen Eigenschaften des keramischen Körpers genutzt werden, ist somit auch der aktive Volumenanteil hoch. Eine typische Schichtdicke der porösen Schicht beträgt beispielsweise 20 µm. Möglich sind jedoch auch Dicken von ca. 1 bis 1000 µm.

Die Dicke der keramisch dichten Schichten kann frei variiert werden und ist nur durch die Handhabbarkeit der entsprechenden keramischen Grünfolien begrenzt. Sie kann an die gewünschte Verwendung des keramischen Körpers, beispielsweise als Mehrschichtkondensator, angepaßt werden. Eine Leuchtstoffkeramik ist beispielsweise an die ge-

wünschte Rastergröße bzw. gewünschte Auflösung angepaßt und weist maximal diese Rastergröße auf. Piezoelektrische Bauelemente sind an die gewünschte Betriebsspannung angepaßt, während die Dicke von als Dielektrikum verwendeten dichten keramischen Schichten auf die gewünschte elektrische Durchschlagsfestigkeit hin optimiert ist.

Als Grünfolien noch handhabbare Schichten weisen eine minimale Dicke von beispielsweise 10 µm auf. Eine sinnvolle maximale Dicke liegt bei ca. 2000 µm.

In einer Ausgestaltung der Erfindung weisen die relativ dichten keramischen Schichten an der Grenzfläche zur porösen Schicht hin eine Oberflächenstruktur auf. Diese kann eine einstellbare Rauigkeit umfassen, die für verschiedene Anwendungen zur Oberflächenvergrößerung erwünscht ist. In einer Ausgestaltung weisen die relativ dichten Schichten ein vorgegebenes und zum Beispiel geometrisches Muster auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen keramischen Körpers zeichnet sich durch seine einfache und sichere Durchführung aus. In einem ersten Schritt werden dazu Folienmatrizen aus einem thermisch und/oder oxidativ zersetzbaren Material vorgesehen, die Durchbrechungen in Form einer Mikrostruktur aufweisen. Diese Folienmatrizen werden anschließend alternierend mit keramischen Grünfolien zu einem Stapel angeordnet. Dieser wird anschließend unter Druck und gegebenenfalls erhöhter Temperatur laminiert, bis ein ausreichend fester Verbund im Stapel hergestellt ist. Der Laminierprozeß führt auch dazu, daß die mit Binder versetzte keramische Masse der Grünfolien in die Durchbrechungen der Folienmatrize einfließt, wobei die Mikrostruktur in Form von grüner Keramik bereits vorgebildet wird. Anschließend wird der laminierte Stapel gesintert, wobei die Folienmatrizen rückstandsfrei zersetzt werden.

Der Laminiervorgang kann in einem breiten Druck- und Temperaturbereich durchgeführt werden und führt zu einem mechanisch stabilen Laminat. Bereits auf dieser Stufe ist es möglich, den laminierten Stapel in gegebenenfalls dünne Schichten zu zersägen oder stanzen, oder aus dem im laminierten Stapel eine beliebige andere Raumform auszubilden. Bereits im laminierten Stapel können Aspektverhältnisse (Höhe zu Kantenlänge) von beispielsweise 2 erreicht werden. Daraus ausgeschnittene oder gestanzte kleinere Formkörper, beispielsweise vertikal zu den Schichtebenen gesägte oder gestanzte Schichten, können ein höheres Aspektverhältnis aufweisen. In diesen Formkörpern wiederum führt die Schichtstruktur zu einer streifenförmigen Makrostruktur mit deutlich höheren Aspektverhältnissen von beispielsweise 10 bis 100.

Bei einer Stapelhöhe bis zu mehreren Zentimetern kann dies gemäß den gewählten Schichtdicken der keramischen Schichten einer Anzahl von mehreren hundert Schichten entsprechen.

Da der Volumenanteil der in den Folienmatrizen gemäß der gewünschten Mikrostruktur vorgegebenen Durchbrechungen relativ zum gesamten Keramikvolumen gering ist, kommt es beim Laminieren nur zu einem relativ geringfügigen Verfließen in die Durchbrechungen der Folienmatrizen hinein. So wird beim Laminieren kein Verziehen des Stapels beobachtet, die Strukturgenauigkeit in Stapelrichtung bleibt erhalten.

In Abhängigkeit von den gegebenen Schichtdickenverhältnissen von poröser und relativ dichter keramischer Schicht besitzt der Keramikkörper einen Keramikanteil von 20 bis 99 Volumen-Prozent bzw. eine Porosität von 1 bis 80 Prozent.

Andererseits ist der Keramikanteil innerhalb der Schichten hoher Porosität auf 5 bis 80 Prozent eingestellt. Vorteil-

hafter ist die Porosität der porösen Schicht jedoch eher im oberen Grenzbereich gewählt, während die Porosität des gesamten keramischen Körpers eher im unteren Grenzbereich günstig ist. Folglich beträgt der Volumenanteil der Durchbrechungen in den Folienmatrizen relativ zum Gesamtvolumen des keramischen Körpers vorzugsweise 0, 1 bis ca. 5 Volumen-Prozent.

Die Grünfolien zur Herstellung des Folienstapels werden in an sich bekannter Weise in herkömmlicher Technik hergestellt. Möglich ist es beispielsweise, die Folien durch Folienguß, Folienziehen oder durch Extrudieren zu erzeugen. Möglich ist es jedoch auch, die keramischen Grünfolien durch Aufdrucken auf ein Substrat bzw. einen bereits vorhandenen Stapel zu erzeugen. Die Konsistenz der Grünfolie ist so gewählt, daß zumindest beim Laminieren eine gewisse Plastizität erhalten bleibt, um das Einfließen in die Durchbrechungen der Folienmatrizen zu ermöglichen. Dies wird in der Regel bereits durch den üblichen organischen Binderanteil in der Grünfolie gewährleistet.

Die Folienmatrize besteht zum Beispiel aus einem zersetzbaren organischen Material, beispielsweise einer Kunststoffolie. Das Material sollte bezüglich seines Zersetzungsverhaltens den Anforderungen für die keramische Folientechnik genügen; das heißt, keine plötzliche oder zu sehr exotherme Zersetzung während des Organikausbrands zeigen. Eine besonders einfache Durchführung des Verfahrens gelingt mit einem rückstandsfrei verbrennenden Papier, beispielsweise einem analytischen Filterpapier. Dieses besitzt bereits von Haus aus eine raue Oberflächenstruktur. So können die nach dem Verpressen aneinandergrenzenden keramischen Schichten beim Sintern nur an wenigen Kontaktstellen zusammensintern. Zusätzlich oder alternativ können in dieser Papierfolie bzw. in einer aus beliebigem anderen Material bestehender Folienmatrize auf mechanische Art und Weise Durchbrechungen erzeugt werden. Dies kann beispielsweise durch Prägen, Stanzen, Schneiden oder Bohren in einer beispielsweise auch dichten Folie erfolgen. Möglich ist es jedoch auch, die Folienmatrizen durch Gießen in einer entsprechend vorstrukturierten Gußform herzustellen, welche einer der späteren Mikrostruktur entsprechende Strukturierung aufweist.

Möglich ist es auch, die Durchbrechungen in der Folienmatrize für die spätere Mikrostruktur durch Laserschreiben oder durch Photolithographie in einer durchgehenden Folie zu erzeugen. Für letztgenanntes Verfahren kann auch eine lichtempfindliche bzw. photostrukturierbare Folie eingesetzt werden.

Weiterhin kann die Folienmatrize eine Oberflächenstruktur aufweisen, beispielsweise eine bestimmte Rauigkeit zur Erhöhung der Oberfläche.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird eine Folienmatrize aus zumindest zwei Teilmatrizen zusammengesetzt. Dabei können diese ein unterschiedliches Muster an Durchbrechungen entsprechend der gewünschten Mikrostruktur aufweisen, so daß zwei übereinander gestapelte Teilmatrizen nicht deckungsgleich sein müssen. Auf diese Weise gelingt es, den der Mikrostruktur entsprechenden Brücken eine zusätzliche Raumstruktur zu verleihen, so daß im späteren keramischen Körper Hohlräume mit "dreidimensionaler" Struktur entstehen und daß die Mikrostruktur nicht nur in Form eines flächenhaften zweidimensionalen Musters erhalten wird.

In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird das Material für die Folienmatrize so gewählt, daß dessen Zersetzungspunkt über dem Zersetzungspunkt des für die grüne Keramik gewählten Binders liegt. Beim Sintern brennt daher zunächst der Binder aus den Grünfolien aus. Da die Keramik dadurch bereits eine ausreichende

Steifigkeit erhält, ist auch gewährleistet, daß während des weiteren Sintervorgangs und des Ausbrennens der Folienmatrizen die Hohlräume besonders strukturgenau erhalten bleiben. Es wird lediglich das beim Sintern von Keramik typische Schrumpfungsverhalten beobachtet, das insbesondere bei breiten Durchbrechungen zu einer annähernd maßstäblichen Verkleinerung in sämtlichen Dimensionen führt. Auf diese Weise ist es möglich, in bislang nicht bekannter Weise strukturgenaue Hohlräume bzw. einer vorgegebenen und gewünschten Mikrostruktur entsprechende keramische Strukturen zu erzeugen. Hervorzuheben ist der bis in die Größenordnung des keramischen Pulverdurchmessers exakte Abdruck der Folienmatrize in der Keramik. Ein mit herkömmlichen Abstandstechniken beim Aufbau bekannter Mehrschichtstrukturen einhergehendes Durchbiegen von Schichten wird beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht beobachtet. Dadurch ist ein planparalleles Sintern der keramischen Einzelschichten unter Aufrechterhaltung sämtlicher vorgegebener Hohlräume möglich.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und der dazugehörigen sieben Fig. näher erläutert.

Die Fig. 1 und 2 zeigen den Aufbau eines Stapels anhand von schematischen Querschnitten.

Die Fig. 3 bis 5 zeigen einen keramischen Körper im schematischen Querschnitt.

Fig. 6 zeigt einen keramischen Körper mit gefülltem Hohlraum im schematischen Querschnitt und

Fig. 7 zeigt einen keramischen Körper in schematischer perspektivischer Darstellung.

Fig. 1 zeigt im schematischen nicht maßstabsgetreuen Querschnitt, wie ein Stapel aus Grünfolien GF und Folienmatrizen FM aufgebaut wird. Während Fig. 1a die Reihenfolge der übereinander zu stapelnden Schichten aufzeigt, sind in den Fig. 1b, 1c und 1d beispielhaft drei Möglichkeiten angegeben, wie eine Folienmatrize im Detail aufgebaut sein kann. Fig. 1b zeigt den Querschnitt durch eine Folienmatrize aus einem natürlichen und beispielsweise biologischen Folienmaterial, hier eine Papierfolie. Diese weist beidseitig eine raue Oberfläche O auf, die vorgebar ist. Aufgrund der Rauigkeit sind in der Oberfläche O unterschiedliche tiefe Senken enthalten, die bis zu Durchbrechungen DB in der Folie bzw. Folienmatrize FM führen können. In der Fig. 1b sind drei solche Durchbrechungen DB_b dargestellt. Fig. 1c zeigt eine aus einer glatten Kunststoffolie hergestellte Folienmatrize, die definierte Durchbrechungen DB_c aufweist. Fig. 1d zeigt eine Folienmatrize, die wiederum aus drei unterschiedlichen beispielsweise gemäß Fig. 1c ausgebildeten Teilfolien aufgebaut sein kann. Die Teilfolien weisen einen zur jeweils nächsten Teilfolie nicht deckungsgleichen Aufbau auf, der in der Folienmatrize zu Durchbrechungen DB_d mit zusätzlicher dreidimensionaler Struktur führt.

Fig. 2 zeigt einen so hergestellten Folienstapel S, der durch Laminieren unter Druck bei erhöhter Temperatur zu einem festen Verbund vereinigt ist. Die Laminierbedingungen sind ausreichend, daß keramisches Material aus den Grünfolien in die Durchbrechungen DB der Folienmatrizen eingeflossen ist.

Der laminierte Stapel S wird nun einem Sinterverfahren unterworfen, wobei der Stapel in einen festen monolithischen keramischen Körper K überführt wird, der in den Fig. 3 bis 5 anhand schematischer Querschnitte ausschnittsweise dargestellt ist. Während des Sinterns brennt das Material der Folienmatrizen FM vollständig und rückstandsfrei aus, wobei Hohlräume H im keramischen Körper K verbleiben. Anstelle der Durchbrechungen DB in den Folienmatrizen weist der keramische Körper K nun keramische Brücken B auf,

die in der Ebene der Hohlräume H eine Mikrostruktur ausbilden. Während diese bei einer beispielsweise aus Zellulose (Papier) bestehenden Folienmatrize eine statistische und daher gleichmäßige Verteilung zumeist säulenförmiger Brücken (siehe Fig. 3) umfaßt, kann bei Verwendung einer gezielt strukturierten Folienmatrize (siehe beispielsweise Fig. 1c) auch ein keramischer Körper K mit einer gezielt hergestellten aus Brücken B bestehenden zweidimensionalen Mikrostruktur erhalten werden (siehe Fig. 4). Fig. 5 zeigt einen keramischen Körper K, der mit Hilfe von mehrschichtigen Folienmatrizen gemäß Fig. 1d erzeugt wurde, die zu dreidimensional ausgeformten Brückenstrukturen B bzw. dreidimensionalen durch Brücken gebildeten Mikrostrukturen führt. Die zu den Hohlräumen H hinweisenden Oberflächen der Keramik K können eine weitere Mikrostruktur aufweisen, zum Beispiel eine bestimmte Rauigkeit oder ein vorgegebenes Muster (in der Fig. nicht dargestellt).

Vorzugsweise weist das Material der Folienmatrizen FM einen Zersetzungspunkt auf, der oberhalb des Zersetzungspunktes des organischen Binders der Grünfolien liegt. Auf diese Weise ist gewährleistet, daß beim Sintern zunächst der Binder ausbrennt, wobei die Grünfolien GF in mechanisch ausreichend stabile Schichten ohne organischen Anteil überführt werden, die keine elastische Verformbarkeit mehr aufweisen. Wenn bei weiterer Steigerung der Sinter Temperatur auch die Folienmatrize ausbrennt, sind die Einzelschichten ausreichend tragfähig, so daß die durch die Folienmatrizen vorgegebenen Hohlräume formstabil erhalten bleiben. Die Brücken, die sich anstelle der in den Folienmatrizen vorhandenen Durchbrechungen DB ausgebildet haben, bilden dabei ausreichend tragfeste Mikrostrukturen, die für die mechanische Stabilität des gesamten keramischen Körpers K ausreichend sind. Dies gilt selbst dann, wenn der Flächenanteil der Brückenstrukturen B in der Ebene der Hohlräume bis auf einen Wert von ca. 1 Prozent minimiert wird.

Fig. 6 zeigt eine weitere Ausgestaltung der Erfindung, bei der in die Hohlräume H des keramischen Körpers K nach dem Sintern zusätzliches Material eingebracht wurde. In Fig. 6 sind sie mit einem feindispersen Material ausgefüllt. Dieses Material ist beliebig ausgewählt und kann beispielsweise keramisch, metallisch oder amorph sein. Es kann aus dem gleichen keramischen Material wie der keramische Körper bestehen, oder von diesem unterschiedlich sein.

Zum Einbringen des feindispersen Materials in die beispielsweise nur 20 µm hohen Hohlräume wird das feindisperse Material vorzugsweise in einer dünnflüssigen organischen Matrix dispergiert. Diese ist so ausgewählt, daß sie die keramischen Oberflächen gut benetzt. Dadurch entstehen Kapillarkräfte, die das Befüllen der Hohlräume mit der den Füllstoff enthaltenden Harzmatrix problemlos machen. Ein Eintauchen des keramischen Körpers in die Harz/Füllstoffdispersion ist ausreichend.

Möglich ist es jedoch auch, die Hohlräume mit einer pastösen Binder/Füllstoffdispersion unter Druck zu befüllen. Auf diese Weise können die Hohlräume beispielsweise mit Leitkleber oder leitfähiger Siebdruckpaste befüllt werden.

Ein keramischer Körper mit derart ausgefüllten Hohlräumen H weist nun eine so hohe mechanische Stabilität auf, so daß eine weitere oberflächengestaltende oder raumformverändernde Bearbeitung möglich ist. Fig. 7 zeigt beispielsweise, wie der schichtartig aufgebaute keramische Körper K durch Zersägen entlang der Trennungslinie TL in scheibenförmige keramische Körper K' zerteilt werden kann, von denen in der Fig. 7 einer dargestellt ist. Diese scheibenförmigen Körper, die auf eine Dicke bis beispielsweise nur 1 mm gesägt werden können, weisen nun wiederum eine streifenförmige Schichtstruktur mit hohem Aspektverhältnis auf.

In einer weiteren Stufe der Bearbeitung kann die in die

Hohlräume H eingefüllte keramische Matrix wieder ausgebrannt werden, so daß nur der darin eindispergierte Füllstoff verbleibt.

Insbesondere können jedoch auch die Hohlräume H im keramischen Körper K verbleiben. Für dielektrische oder piezoelektrische Anwendungen dagegen ist es ausreichend, eine rein organische Matrix in die Hohlräume einzufüllen.

Ausführungsbeispiel

Für einen eindimensional strukturierten Leuchtstoffkörper werden keramische Grünfolien einer Dicke von 10 µm bis 2 mm und insbesondere von 50 µm bis 1 mm bereitgestellt. Als Leuchtstoff dient ein dotiertes Mischoxid einer seltenen Erde, beispielsweise (Y, Gd)₂O₃ : Eu. Mehrere solcher Grünfolien werden nun gemäß Fig. 1 alternierend mit einem beliebig strukturierten rückstandsfrei verbrennenden Papier einer Dicke von zum Beispiel 100 µm (beispielsweise ein Filterpapier) zu einem Stapel angeordnet und verpreßt. Dabei wird die Temperatur zwischen Raumtemperatur und 150°C gewählt, insbesondere zwischen Raumtemperatur und 100°C. Der zum Laminieren angewendete Druck beträgt zwischen 0,2 MPa und 200 MPa, insbesondere zwischen 1 MPa und 100 MPa. Es wird ein mechanisch stabiles Laminat erhalten (siehe Fig. 2). Dieser laminierte Stapel kann vor dem Sintern in eine gewünschte Form gebracht und zum Beispiel in dünne Schichten zersägt oder gestanzt werden.

Anschließend erfolgt das Sintern mit einem für keramische Folienlamine typischen Sinterprogramm. Es wird ein beispielsweise gemäß Fig. 3 ausgebildeter keramischer Körper K erhalten. Dessen Hohlräume können nun mit Kunststoff, beispielsweise einem Epoxidharz und einem darin suspendierten Pigment, beispielsweise Titanoxid TiO₂ oder mit Leuchtstoffpulver gefüllt werden. Wahlweise kann der derart gefüllte keramische Körper anschließend in Scheiben senkrecht zur Folienausrichtung zersägt werden.

Eine so erhaltene Keramikdickschicht weist eine Packungsdichte (prozentualer Anteil der Keramik an der Gesamtfläche der Dickschicht) von 20 bis 99 Prozent und insbesondere von 50 bis 95 Prozent auf. Die Schicht ist mechanisch stabil und weist bei Schichtdicken von 1 mm und mehr hohe Aspektverhältnisse > 10 auf.

Patentansprüche

1. Keramischer Körper mit Schichtstruktur,
 - bei dem alternierend keramische Schichten (K) relativ hoher Dichte und Schichten hoher Porosität übereinander angeordnet sind,
 - bei dem die Schichten hoher Porosität definierte keramische Mikrostrukturen (B) umfassen, die Brücken zwischen benachbarten Schichten relativ hoher Dichte ausbilden,
 - bei dem der Keramikanteil am gesamten Körper 20 bis 99 Volumenprozent beträgt.
2. Körper nach Anspruch 1, bei dem die keramischen Schichten hoher Porosität in den Hohlräumen (H) mit einem von der Keramik unterschiedlichen Material ausgefüllt sind.
3. Körper nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die keramischen Schichten (K) eine Leuchtstoffkeramik umfassen und bei dem die Hohlräume (H) in den Schichten hoher Porosität mit einer Harzmatrix gefüllt sind, die ein feindisperses lichtstreuendes Pulver enthält.
4. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die keramischen Schichten (K) eine Leuchtstoffkeramik umfassen und bei dem die Hohlräume (H) in den

Schichten hoher Porosität mit einem Licht reflektierenden Material gefüllt sind.

5. Körper nach Anspruch 1, bei dem die Keramik eine ferroelektrische Schicht umfaßt und bei dem die Hohlräume (H) in den Schichten hoher Porosität mit einem elektrisch leitenden Material aufgefüllt sind. 5

6. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Körpers mit Schichtstruktur, bei dem Folienmatrizen (FM) aus einem thermisch und/oder oxidativ zersetzbaren Material vorgesehen werden, die Durchbrechungen (DB) in Form einer Mikrostruktur aufweisen, 10

bei dem die Folienmatrizen alternierend mit keramischen Grünfolien (GF) zu einem Stapel angeordnet werden, 15

bei dem der Stapel unter Druck laminiert wird, wobei die keramische Masse der Grünfolien in die Mikrostruktur (DB) einfließt,

bei dem der laminierte Stapel gesintert wird, wobei die Folienmatrizen (FM) rückstandsfrei zersetzt werden. 20

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die Durchbrechungen (DB) in den Folienmatrizen (FM) durch Schneiden, Stanzen, Laserbearbeitung oder Bohren erzeugt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, bei dem die Folienmatrizen und die Grünfolien so ausgewählt werden, daß der thermische Zersetzungspunkt der Folienmatrizen über dem des in den Grünfolien enthaltenen Binders liegt. 25

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, bei dem als Folienmatrizen (FM) Folien auf Zellulosebasis vorgesehen werden. 30

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, bei dem nach dem Sintern die an Stelle der Folienmatrizen (FM) verbleibenden porösen Schichten mit einem fluiden Material aufgefüllt werden und bei dem das fluide Material anschließend gehärtet wird. 35

11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem die porösen Schichten mit einem gegebenenfalls einen Füllstoff aufweisenden kriechfähigen Harz gefüllt werden. 40

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

45

50

55

60

65

FIG 1

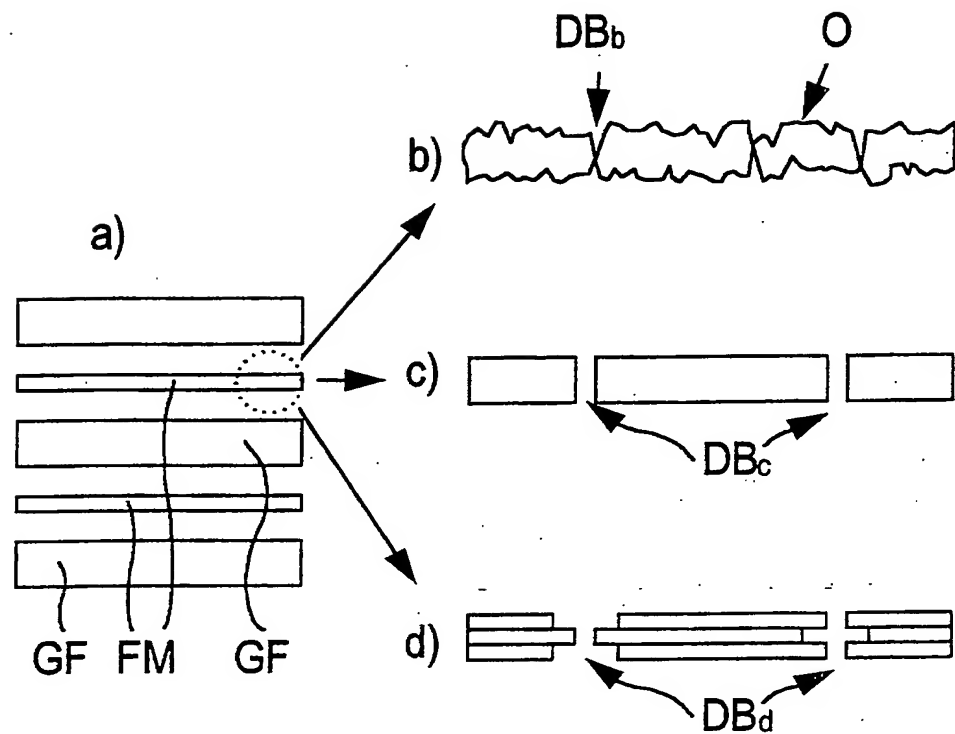


FIG 2

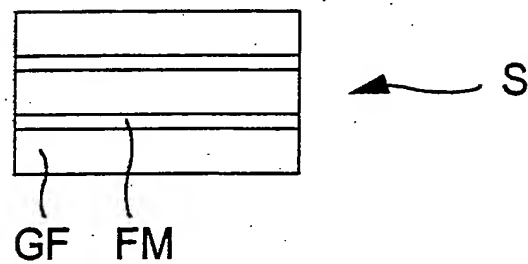


FIG 3

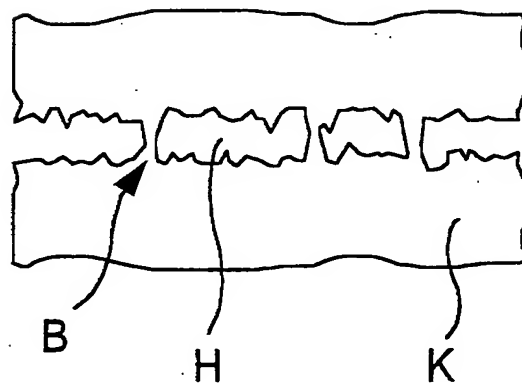


FIG 4

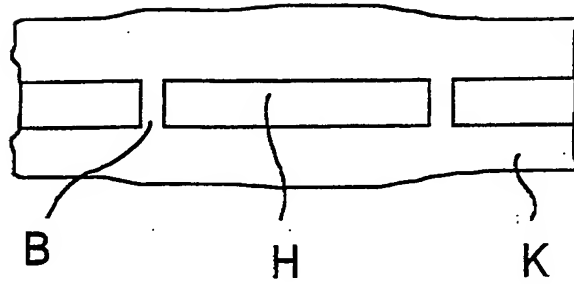


FIG 5

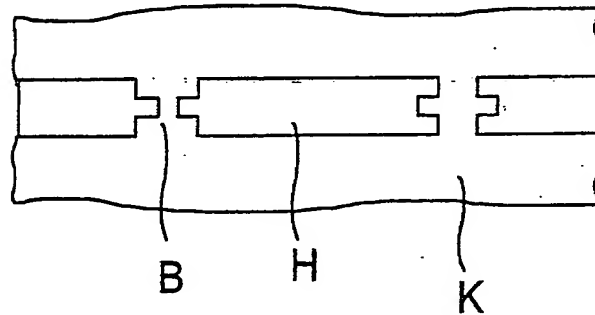


FIG 6

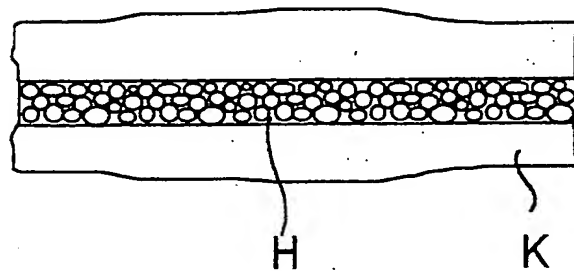
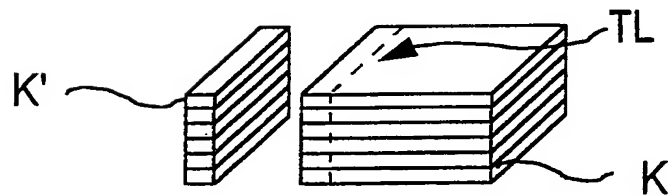


FIG 7



Multilayer ceramic body with monolithic structure

Patent number: DE19709690
Publication date: 1998-09-17
Inventor: AHNE STEPHAN DIPL ING (DE); ROSNER WOLFGANG DR ING (DE)
Applicant: SIEMENS AG (DE)
Classification:
- **international:** B32B18/00; B32B5/18; B32B7/00; B32B31/20; C04B35/00; H01L41/24; H02N2/00
- **european:** B32B18/00; B32B31/00D10
Application number: DE19971009690 19970310
Priority number(s): DE19971009690 19970310

[Report a data error here](#)

Abstract of DE19709690

A novel ceramic body consists of superposed alternating high density ceramic layers and high porosity ceramic layers with ceramic microstructures forming bridges between adjacent high density layers, the ceramic content of the overall body being 20-99 vol.%. The body may consist of luminescent ceramic, in which the high porosity layer voids are filled with either a resin matrix containing finely dispersed light scattering powder or a light reflective material, or may include a ferroelectric layer, the high porosity layer voids being filled with electrically conductive material. Also claimed is a method of producing a layered structure ceramic body by (a) stacking green ceramic foils alternately with foil matrices (FM) of thermally and/or oxidatively decomposable (preferably cellulose-based) material, having openings (DB) in the form of a microstructure; (b) pressure laminating the stack so that the green foil ceramic material flows into the microstructure (DB); and (c) sintering so that the foil matrices undergo residue-free decomposition.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**